

SÉRIE A, N° 821

N° D'ORDRE :

847

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
MENTION SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CHRISTIANE BOURLANGE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RELATIONS ENTRE
L'ENTROPIE DE FUSION ET LA STRUCTURE CRIS-
TALLINE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS *Président.*

M. MORAND } *Examineurs.*

E. VASSY..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959

PUBLIÉES AVEC LE CONCOURS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 821

N° D'ORDRE :

847

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
MENTION SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CHRISTIANE BOURLANGE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RELATIONS ENTRE
L'ENTROPIE DE FUSION ET LA STRUCTURE CRIS-
TALLINE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS *Président.*

M. MORAND } *Examineurs.*
E. VASSY..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959

PUBLIÉES AVEC LE CONCOURS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	EICHORN	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	DE CUGNAC		Biol. végétale (S.P.C.N.).
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	THELLIER	T	Physique du Globe.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	GRIVET	T	Radioélectricité.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	PONCIN	T	Mécanique générale.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	QUELET	T	Chimie organique.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
PLANTEFOL	T	Botanique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	JUNG	T	Pétrographie.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Phys. céleste.
WYART	T	Minéralogie.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
TEISSIER	T	Zoologie.	DESTOUCHES		Théories physiques.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiol. générale.	HOGART	T	Minéralogie.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	GUINIER	T	Physique des solides.
M ^{lle} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	JOST	T	Physiologie comparée.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
P. DRACH	T	Zoologie.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
KASTLER	T	Physique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
EPHRUSSI	T	Génétique.	MALAVARD	T	Aviation.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	NORMANT	T	Chimie organ.
GAUTHIERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	BUYAT	T	Botanique (E.N.S.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	DUGUÉ	T	Statistiques Math.
ARNULF	T	Optique appliquée.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
SOLRILLET	T	Physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
DANJON	T	Astronomie.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	CHADEPAUD		Botanique.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
QENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	LELONG	T	Mathématiques générales.
			DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées.
			EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
			FRANÇON		Physique (S.P.C.N.).
			GLANCEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
			GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).

PROFESSEURS (suite)

PISOT	T	Calcul des probabilités.	OLMER	T	Énergétique générale.
E. ROCH	T	Géologie.	ROUAULT	T	Physique générale.
SCHATZMANN		Astrophysique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	BARCHEWITZ		Chimie Physique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	BROSSEL		Physique atomique.
JOLIOU	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	BUSER		Biol. animale (P.C.B.).
LENNUIER		Physique (P. C. B.).	CAMUS		Biol. végétale (P.C.B.).
RIZET		Génétique.	CASTAING		Physique générale.
M ^{me} TONNELAT		Théories physiques.	CURIEN		Minéralogie et Cristallographie.
DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).	MOYSE		Physiologie végétale.
SOUCRAY		Chimie générale (P.C.B.).	NOIROU		Évolution des êtres organisés.
AIGRAIN		Physique (P.C.B.).	PANNETIER		Chimie (P.C.B.).
BRUSSET		Chimie minérale.	POSSOMPES		Biol. animale (P.C.B.).
M. LÉVY		Physique théorique.	PULLMANN		Chimie théorique.
LENORMANT		Physiologie.	TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	TONNELAT		Biol. physico-chimique.
M ^{me} HUREL-PY		Biol. végétale (P.C.B.).	VILLE		Économétrie.
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
BRUN		Méc. expér. des fluides.	DODÉ		Chimie.
LEDERER	T	Chimie biologique.	FREYMAN		Physique (S.P.C.N.).
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.	GUINOCHET		Biol. végétale (Orsay).
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	ROLLET		Chimie (P.C.B.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	M ^{lle} JOSIEN		Chimie (P.C.B.).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	CHEVALLEY	T	Géom. alg. et théor. des groupes.
J. E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).	DESNUELLE	T	Chimie biologique.
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).			
MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).			

Secrétaire Général C. MONIER.

A LA MÉMOIRE DE
MONSIEUR LE PROFESSEUR E. DARMOIS
Membre de l'Institut.

En hommage respectueux et reconnaissant.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

Ce travail ayant été effectué au Laboratoire de Physique Enseignement de la Sorbonne, qu'il nous soit permis d'exprimer très respectueusement nos remerciements posthumes les plus sincères ainsi que toute notre profonde reconnaissance à M. le Professeur E. Darmois, membre de l'Institut, qui voulut bien nous le confier.

Nos plus vifs remerciements vont également à Mme G. Darmois pour toute la bienveillance qu'elle nous a toujours témoignée, de même par ailleurs qu'à M. G. Petit qui nous a initiée, conseillée, guidée.

Nous sommes heureuse enfin de pouvoir remercier chaleureusement tous nos camarades et tout le personnel du Laboratoire pour leur cordialité à notre égard.

RELATIONS ENTRE L'ENTROPIE DE FUSION ET LA STRUCTURE CRISTALLINE (*)

Par CHRISTIANE BOURLANGE

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

PREMIÈRE PARTIE. — *Méthode et technique cryométriques.*

CHAPITRE PREMIER. — Détermination théorique des chaleurs de fusion.

CHAPITRE II. — Principes essentiels de la méthode.

CHAPITRE III. — Technique.

CHAPITRE IV. — Matériel.

DEUXIÈME PARTIE. — *Conduite du travail.*

CHAPITRE V. — Solvant.

CHAPITRE VI. — Reproductibilité.

TROISIÈME PARTIE. — *Résultats obtenus.*

CHAPITRE VII. — Traduction graphique des résultats obtenus.

CHAPITRE VIII. — Résultats généraux des chaleurs de fusion et de leurs divers paramètres.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre de Docteur de l'Université mention Sciences physiques et soutenue le 18 juin 1958 devant la Commission d'examen.

CHAPITRE IX. — Variation de γ en fonction de la nature du métal.

CHAPITRE X. — Coupure de l'anion complexe.

CHAPITRE XI. — Traduction théorique des résultats obtenus.

CONCLUSION.

BIBLIOGRAPHIE.

INTRODUCTION

Les nombreuses théories se rapportant au mécanisme de la fusion sont révélatrices de la complexité de ce phénomène.

L'une des hypothèses les plus simples et les plus naturelles, actuellement émise pour l'explication de la fusion, consiste à admettre, en particulier avec G. Borelius (3) et G. Bonfiglioli, A. Ferro et G. Montalenti (2) l'origine essentiellement structurale et potentielle de ce changement de phase.

Parmi les théories de la fusion, l'une d'entre elles, basée sur une expérimentation qui paraît solide, se détache actuellement.

Un ensemble de phénomènes, tels par exemple une température de fusion très inférieure à une température théorique calculée à partir de certaines hypothèses de Fürth (3), ou, encore, l'augmentation de volume à la fusion observée dans certains cas, a suggéré à différents auteurs, l'idée de la naissance de « lacunes de fusion ». Cette idée avancée par Fürth avec L. S. Orstein et J. M. W. Milatz (18), en 1939, puis reprise par Frenkel (17) fut d'abord purement théorique et presque intuitive. Cependant, et tout récemment, elle s'est trouvée vérifiée, expérimentalement, par l'analyse spectrale X grâce au travail de Zarzycki (42).

Par ailleurs, l'hypothèse des lacunes de fusion a servi à Mme Darmois-Sutra (10) à formuler « un critère entropique ».

Celui-ci relie la chaleur de fusion, ou plus exactement l'entropie de fusion, au nombre de lacunes, donc au nombre de particules existant dans le liquide. On admet ainsi que, lors de la fusion, il se forme autant de particules dans le liquide qu'il y a de cavités.

Si donc, pour former une cavité l'énergie nécessaire est de $\frac{1}{2} kT_f$ par degré de liberté, elle est de $\frac{3}{2} kT_f$ pour les 3 degrés de liberté soit $\frac{3}{2} RT_f$ par particule-gramme.

Exprimée en calories/molécule cette énergie de fusion donne alors en prenant $\frac{R}{J} \simeq 2$:

$$L_f = 3T_f$$

et pour ν cavités, c'est-à-dire ν particules :

$$L_f = 3\nu T_f$$

d'où :

$$\nu = \frac{1}{3} \frac{L_f}{T_f} = \frac{1}{3} S_f$$

en désignant par S_f l'entropie de fusion.

Cependant l'expérience montre que ce résultat n'est pratiquement vérifié que pour les halogénures alcalins (tableau I).

Rien d'identique pour les autres sels. Les halogénures alcalino-terreux ne vérifient pas le critère (9) (13) (22) (30) (31).

Il paraît cependant difficile de soutenir que le fluorure de baryum, excellent électrolyte à l'état liquide, se trouve peu coupé à la fusion.

Ce résultat ne s'étend pas toutefois à tous les sels ou dérivés des métaux lourds.

Ainsi, le sulfate de sodium, sel alcalin, ne vérifie pas le critère, tandis que les sulfates de baryum et de plomb sont en accord avec lui (6) (7).

De plus, les chlorures alcalino-terreux ne le respectent pas, tandis que les chlorures de magnésium et d'argent lui obéissent (22) (28) (37).

Par ailleurs, alors que les oxydes (5) (35), sulfures (4) (24), etc., ne le suivent pas d'une façon générale, il se trouve que le sulfure d'antimoine s'en rapproche et que l'oxyde cuivreux le respecte.

Il se trouve encore, d'autre part, que le bromure d'aluminium semble lui obéir, contrairement au fluorure et au chlorure de ce même métal.

Ces divers résultats, apparemment incohérents, montrent bien, d'une part, et dans certains cas très précis, que le critère est exact, mais que, d'autre part, doit jouer un ensemble de phénomènes intervenant pour le modifier.

Pour rendre compte du désaccord entre la valeur réelle et la valeur théorique présumée du critère entropique, Mme Geneviève Darmon et Georges Petit (11), effectuant un parallélisme entre les fonctions de partition du liquide et du cristal, ont, dans le cas le plus général, montré qu'à la température de fusion l'entropie pouvait s'écrire :

$$\frac{1}{3} S_f = \text{Log} (AB^\delta) + \nu,$$

où :

a) ν est le nombre de particules donné par 1 molécule initiale du cristal.

b) A est une fonction caractéristique des variations d'énergie du cristal vers le liquide, lors de la fusion, ce liquide étant un liquide théorique formé des mêmes particules que le cristal, puisque δ n'intervient pas.

c) B est une fonction caractéristique uniquement de l'état liquide.

d) δ représente une dénaturation, par dissociation, du liquide théorique en liquide réel.

TABLEAU I. — Chaleurs de fusion des halogénures alcalins.

A. — Fluorures alcalins.					
Sel	P. F. (°K)	L_f cal/mol	Réf.	$n = \frac{1}{3} \frac{L_f}{T_f}$	Méthode (1)
KF	1 153	6 280 6 750 6 620	(22) (27) (9) (31)	1,8 2,0 1,9	
NaF	1 268	7 812 8 230 7 810 8 100 7 938	(22) (16) (31) (9) (34)	2,05 2,3 2,05 2,0 1,9	C D. P. F. Cryométrie
LiF	1 105	2 360 6 470 6 200	(16) (9) (31)	2 1,9	C
(1) C : calorimétrie ; D. P. F. : dépression du point de fusion.					
B. — Chlorures alcalins.					
Sel	T_f (°K)	L_f cal/mol	Réf.	n	Méthode
KCl	1 050	5 520 6 100	(22) (27)	1,95	C
NaCl	1 077	7 250 6 800 7 400 7 100 6 560	(27) (36) (21) (23)	2,2 2,1 2,3 2,2 2,0	C
LiCl	973	3 200	(26)	1,1	Cryométrie valeur douteuse
C. — Bromures alcalins.					
Sel	T_f (°K)	L_f cal/mol	Réf.	n	Méthode
NaBr	1 014	5 520	(1)	1,81	Cryométrie
KBr	1 005	5 930	(1)	1,96	Id.

Le critère sera ainsi vérifié pour :

$$AB^{\delta} = 1.$$

Dans le cas le plus général, le problème est donc indéterminé et la connaissance de la chaleur de fusion ne suffit pas à nous donner le mécanisme de la fusion, puisque nous avons, comme inconnues, A , δ , B .

Cependant, le problème se simplifie lorsque $\delta = 0$, c'est-à-dire, lorsque les particules du cristal et du liquide sont identiques, le facteur correctif devenant alors égal à A .

Cela se rencontre chez les halogénures alcalins (ceux de lithium mis à part peut-être) et aussi chez les sels alcalins d'anions complexes non dissociés : nitrates, carbonates, borates (11), bien que les données sur les nitrates assez peu concordantes justifient une confirmation.

Il n'en est pas de même, cependant, pour les sulfates, le sulfate de sodium notamment, comme le prouvent les valeurs ci-dessous (8) (14).

	L_f cal/mol	T_f (° K)	S_f	$v = \frac{1}{3} S$
Flood-Forland-Nesland . . .	6 100	1 156	5,27	1,76
James P. Coughlin.	5 670	1 157	4,9	1,6

Ainsi, le sulfate de sodium, électrolyte fort, ne vérifie pas le critère. Ce phénomène assez remarquable nous a paru justifier une investigation méthodique.

Nous avons donc étudié systématiquement les sels alcalins des acides à anions complexes oxygénés dérivés de la 6^e colonne : sulfates, chromates, molybdates et tungstates.

Nous avons pu ainsi discerner, *d'une part, l'influence de l'anion pour un sel d'un cation donné, d'autre part, pour un même anion, l'influence de la nature du cation.*

L'établissement d'une théorie valable suppose la connaissance précise des valeurs expérimentales des chaleurs de fusion. Lorsque celles-ci sont connues elles sont assez variables d'un auteur à l'autre. Il nous a ainsi paru nécessaire, même dans ce cas, de les estimer à nouveau, grâce à la technique de la cryométrie à haute température, procédé de choix.

Le mémoire exposant cette étude comprendra trois parties.

Nous consacrerons la première partie aux principes fondamentaux de la méthode et de la technique cryométriques en précisant quelques points qui nous ont paru essentiels.

Nous expliquerons, dans la deuxième partie, la conduite de notre travail.

Dans la troisième partie enfin, nous exposerons les résultats obtenus, et essayerons d'en dégager quelques conclusions.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Détermination théorique des chaleurs de fusion.

De la relation classique :

$$K = \frac{R}{J} \cdot \frac{T_f^2}{L_f} \cdot \frac{M_s}{1000} = \frac{1}{500} \cdot \frac{T_f^2}{L_f} \cdot M_s = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{1}{\nu} \cdot \left(\frac{\Delta t}{m} \right)_m = 0,$$

où :

T_f = température absolue de fusion.

L_f = chaleur de fusion molaire.

M_s = masse moléculaire du solvant.

ν = nombre de particules dissoutes étrangères au solvant.

K = constante cryométrique.

Δt = dépression thermique.

m = molarité du corps dissous.

On tire :

$$L_f = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{1}{\nu} \cdot \frac{T_f^2 M_s}{\left(\frac{\Delta t}{m} \right)_m}.$$

Pour un nombre ν connu à l'avance, on voit que L_f peut être déterminé par la connaissance de $\left(\frac{\Delta t}{m} \right)_m = 0$.

Nous rappellerons, et ceci est de la plus haute importance, que cette relation est une relation limite, c'est-à-dire qu'elle est seulement valable pour une dilution infinie du corps dissous.

CHAPITRE II

Principes essentiels de la méthode.

La détermination de la dépression thermique molaire limite étant une valeur d'extrapolation, il est nécessaire que celle-ci soit la plus précise possible.

Idéalité de la solution. — *La théorie indiquant que pour une solution très diluée, l'idéalité de la solution se traduit pratiquement, dans la représentation de Raoult, par une horizontale, il*

convient de dissoudre une substance donnant *a priori*, avec le solvant en étude, une courbe horizontale, traduisant une solution idéale. L'extrapolation est alors aisée et sans ambiguïté.

Ceci s'obtient avec le maximum de chances lorsque les interactions responsables de l'état liquide sont identiques pour les diverses particules du solvant et du corps dissous.

Cristaux mixtes. — *Enfin, condition absolument fondamentale, obligatoire, il est nécessaire qu'il ne se forme pas de cristaux mixtes entre les deux substances*, le corps dissous et la substance solvante en étude.

Ces conditions sont obtenues au maximum par utilisation de fluorures comme corps dissous.

Détection des cristaux mixtes. — Cette recherche est tout à fait essentielle, puisque, s'il se forme des cristaux mixtes, le solvant n'est plus la substance en étude, mais l'ensemble complexe passant dans le cristal. Solvant et soluté seront donc deux substances ne possédant aucun caractère d'isomorphisme, les structures isomorphes donnant, on le sait, des séries plus ou moins continues de cristaux mixtes.

On notera aussi le fait, que, les atomes ou ions, constituant les deux corps formant la solution cryométrique, devront être de taille non voisine.

Les travaux de Goldschmidt (20) ont montré en effet, que, si les ions ou atomes de deux structures cristallines ne différaient pas entre eux de plus de 15 p. 100, on pouvait s'attendre à avoir un domaine plus ou moins étendu de cristaux mixtes. Ceci, à la température ordinaire. A une température plus élevée, on peut encore avoir des cristaux mixtes, avec des différences plus importantes, entre les rayons atomiques ou ioniques considérés.

On tiendra donc compte de ces données, pour tâcher d'éviter la formation de cristaux mixtes. Il est d'ailleurs possible de détecter ceux-ci, non seulement par une classique analyse chimique de la phase solide, mais aussi, par voie cryométrique, en dissolvant successivement plusieurs substances différentes dans le milieu pur en étude.

La non-existence de cristaux mixtes, se traduit par une même dépression monoparticulaire limite, constante et maximum, pour ces différentes substances. Il est en effet bien improbable que celles-ci donnent des cristaux mixtes de même composition.

Donc, nous noterons que la non-existence de cristaux mixtes se traduit par une dépression monoparticulaire limite maximum, celle-ci donnant une chaleur de fusion minimum.

La plus petite valeur trouvée pour la chaleur de fusion est ainsi celle que nous devons retenir.

CHAPITRE III

Technique.

Principe. — La cryométrie étant essentiellement, d'un point de vue pratique, une détermination d'une variation de température d'équilibre entre le cristal et le liquide, solvant pur d'une part, solution d'autre part, le facteur le plus important consiste non point tant dans la détermination précise d'une température absolue, que dans la détermination, essentiellement, d'une dépression thermique, obtenue, dans des conditions *rigoureusement* identiques.

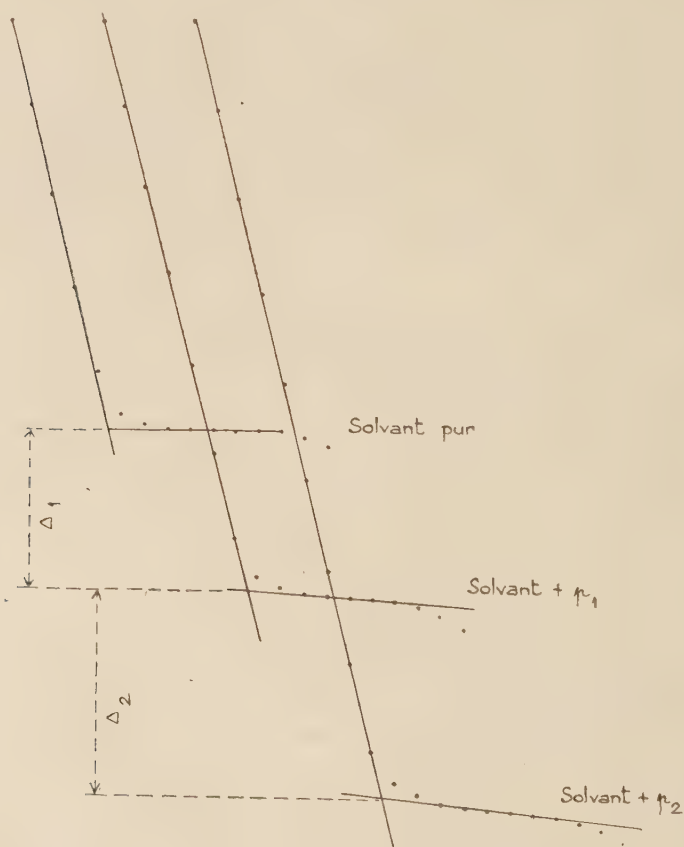


Fig. 1. — Courbes de solidification en fonction du temps.

Nous avons opéré ici par la méthode dynamique, la plus accessible, où l'on suit, en fonction du temps, la courbe de refroidissement du milieu. La température d'apparition du premier cristal étant déterminée par le point d'intersection des tangentes aux deux courbes de refroidissement, de la phase liquide d'une part, du mélange solide-liquide d'autre part, la même opération renouvelée pour une solution de concentrations p en corps dissous donne une température de fusion inférieure. La différence Δ des ordonnées donne la dépression cherchée (fig. 1).

Surfusion. — Avant toute autre considération, nous dirons qu'il est nécessaire de supprimer autant qu'il se peut la surfusion, rendant impossible toute mesure cryométrique précise.

La surfusion lorsqu'elle est assez faible, peut être parfois évitée par suppression du rayonnement à la partie supérieure du four, ce qui s'obtient par la mise en place de couvercles épais.

Sans doute ce phénomène de surfusion par rayonnement peut-il s'expliquer par un refroidissement trop rapide de la partie supérieure du bain de sel, refroidissement favorisant la vitrification.

Substance cryométrique. — Pour pouvoir être étudiée cryométriquement, la substance doit posséder plusieurs qualités, en particulier, stabilité thermique (non-coupure et non-volatilité) ; stabilité chimique (non-oxydabilité). Du point de vue de la stabilité thermique, nous notons que nous avons rencontré fréquemment un phénomène curieux.

Les chromates, tungstates alcalins et le sulfate d'argent, également, donnent un point de fusion s'abaissant petit à petit en fonction du temps, puis se stabilisant tout à fait.

Ce phénomène est parfois fonction d'ailleurs de l'origine du produit. Le sulfate d'argent par exemple ne donnait ce phénomène que pour certains échantillons.

Pureté des sels. — Une impureté, même en très faible quantité, empêche la formation du palier thermique caractéristique d'une substance pure.

Il est donc nécessaire de travailler avec les sels *les plus purs possibles*. Pratiquement, nous avons travaillé avec des produits R. P. Il semble qu'un bon procédé consisterait en une recristallisation systématique du produit en étude et même en l'utilisation de la nouvelle méthode de la zone fondue.

C'est cette obligation d'une très grande pureté, qui nous a contrainte à faire appel à des produits spéciaux de provenances diverses (R. P. P. A. Prolabo, Merck, British drug Houses).

Ces produits, évidemment, doivent être au préalable soigneusement déshydratés par passage à l'étuve jusqu'à poids constant, puis pesés

avec précision, avant, de même d'ailleurs qu'après opérations, pour détecter toute perte de sel, soit par volatilité, soit par fuite toujours possible du creuset.

CHAPITRE IV

Matériel.

Le matériel, dont la figure 2 représente le schéma d'ensemble type, est celui qui a déjà été utilisé par les chercheurs du laboratoire, Rolin (33), Zarzycki (41) entre autres.

Nous le diviserons en :

- a) matériel de chauffage ;
- b) matériel de mesure de température.

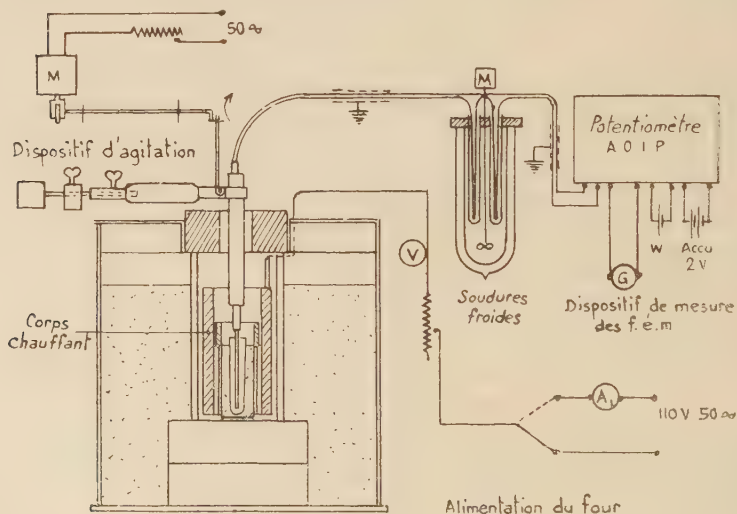


Fig. 2. — Schéma d'ensemble. Type du montage cryométrique.

Matériel de chauffage.

Four. — Il est constitué essentiellement par un corps chauffant cylindrique en céramique, à résistance de Kanthal ou de nichrome. L'une et l'autre de ces résistances n'étant pas attaquées par les sels étudiés, ne nécessitent pas de protection spéciale. Ce four d'une puissance de

1 kilowatt environ, est alimenté par le 110 volts alternatif. Il est réglable au moyen d'un rhéostat.

Creuset. — Le creuset pouvant contenir approximativement 100 g de sel est tronconique, d'un diamètre moyen de l'ordre de 2 cm et d'une hauteur de 10 cm (fig. 3).

Il est muni d'une collerette, qui supporte le ou les couvercles. Légèrement relevée sur son pourtour cette collerette rend plus aisée l'introduction du creuset dans le four, et son retrait, les opérations terminées.

Le platine qui le constitue est recouvert d'une couche électrolytique de rhodium qui a pour effet de le protéger contre la haute agressivité des produits de réduction qui pourraient se former, éventuellement, par existence de faibles quantités d'impuretés réductrices dans les sels étudiés.

Ce creuset est en outre placé dans une gaine en alumine frittée, ou porcelaine alumineuse (moins onéreuse), elle-même contenue dans une chemise de même nature débordant légèrement à la partie supérieure de l'élément chauffant, ce qui assure une parfaite correction de l'ensemble du système.



Fig. 3.

Couvercles. — Les couvercles sont nécessaires pour éviter le rayonnement, cause non seulement de surfusions, parfois, mais aussi de très grandes irrégularités dans les courbes de refroidissement, entraînant des paliers de fusion perturbés et sans aucune reproductibilité.

Nous avons constaté le cas lorsque nous avons entrepris l'étude des chromates. Lors des premières mesures, nous avons en effet obtenu des courbes cahotiques, inexplicables. Tout est cependant redevenu normal, lorsque nous en sommes arrivée à couvrir d'abondance le creuset.

Les couvercles donc, dont le rôle est excessivement important, sont en alumine frittée.

Ils sont percés d'une boutonnière centrale servant à l'introduction et à l'agitation du thermocouple de même qu'à l'adjonction du corps dissous (fig. 4).

Leur épaisseur est de 6 à 8 cm (en deux ou trois éléments).

Protège-couple. — L'épaisseur considérable des couvercles nécessite l'utilisation d'un protège-couple dont la gaine est d'une longueur assez

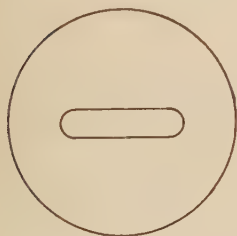


Fig. 4.

importante, de l'ordre de 250 mm. Comme le creuset, cette gaine est en platine recouvert de rhodium.

Agitation. — La grande longueur de la canne pyrométrique nécessite l'utilisation d'une agitation par excentrique d'amplitude réglable. Ce mode d'agitation nous a paru le meilleur, car il permet de mesurer la température moyenne, résultant des différents niveaux du bain.

Régularité de l'agitation. — Notons l'importance primordiale de l'agitation, pour l'obtention de bonnes courbes de refroidissement. Elle doit, en effet, être adaptée à l'*individualité* de chaque sel, et être d'autant plus intense que la chaleur spécifique de celui-ci est plus faible. Elle doit être aussi, *maintenue absolument régulière*, toute perturbation, même minime, conduisant à l'obtention de points aberrants, dans les courbes de refroidissement.

Constance des réchauffements et refroidissements successifs. — Mentionnons encore l'obligation stricte d'opérer toujours dans des conditions identiques de réchauffement et de refroidissement.

Aussi, si l'on veut pouvoir agir systématiquement en ce sens, en évitant tout tâtonnement dans le réglage du rhéostat de chauffe, un four à enceinte extérieure maintenue constante, à l'aide d'une circulation d'eau froide dans un serpentín, par exemple, facilite les opérations.

Dispositif de mesure des températures.

Il comporte essentiellement :

a) le couple thermo-électrique inclus dans une gaine protectrice, en platine recouvert de rhodium, comme déjà mentionné.

Ce thermocouple est en platine-platine rhodié Le Chatelier, $\mathcal{N}$ 5/10. Il est isolé par des perles bifilaires en alumine frittée.

b) le système potentiométrique permettant de compenser à chaque instant la force électromotrice inconnue par une force électromotrice connue.

En pratique cependant, comme nous travaillons en milieu très dilué, il est possible pour une valeur potentiométrique donnée et constante, de constater les différences de position du spot sur l'échelle, avant et après l'introduction du corps dissous. Si donc on a eu soin d'étalonner le montage, on peut traduire la température de fusion en fonction des variations du spot sur la règle.

Nous n'entrerons pas davantage dans le détail du matériel ni de la technique, ceux-ci ayant été décrits soigneusement par Zarzycki (42).

DEUXIÈME PARTIE

CONDUITE DU TRAVAIL

CHAPITRE V

Solvant. — Nous nous sommes assurée avant toute chose que les sels étudiés étaient valables en tant que solvants cryométriques, c'est-à dire notamment :

- a) qu'ils étaient stables, thermiquement et chimiquement, et non volatils à leur température de fusion ;
- b) que leur palier de fusion était net et reproductible ;
- c) que l'adjonction de solutés, choisis, ne modifiait pas ces propriétés ;
- d) qu'il n'y avait pas formation de cristaux mixtes entre le soluté et le solvant.

Ce fait est très important, en particulier, pour les sulfates, qui donnent, comme nous l'avons constaté, de nombreux cristaux mixtes avec les composés les plus divers. Il est à noter, cependant, qu'ils en donnaient le moins, ou pas, avec les fluorures, et c'est ce qui a guidé le choix du corps dissous dans cette étude (ainsi que nous l'avons déjà noté).

Erreur expérimentale. — Ces fluorures ainsi, non seulement ne donnent pas de cristaux mixtes, mais donnent des courbes cryométriques de Raoult pratiquement horizontales.

Ceci est capital, puisque, dans une zone de haute dilution, presque limite, mais finie, la dépression thermique molaire est alors pratiquement égale à la dépression thermique molaire limite. On obtient ainsi avec une bonne précision la chaleur de fusion, la seule erreur théorique étant le désaccord, entre la courbe traduisant l'idéalité, et l'horizontale de Raoult, désaccord qui, dans des zones de haute dilution, est le plus souvent inférieur à l'erreur expérimentale, comme nous le verrons plus loin.

Ainsi, nous pouvons écrire :

$$L_f = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{1}{500} \cdot v \cdot \frac{T_f^2 M_s}{\left(\frac{\Delta t}{m} \right)_{m=0}} .$$

Nous noterons d'ailleurs, que, si la valeur précédente était dépassée, la chaleur de fusion serait encore diminuée, c'est-à dire que, si cette valeur augmentait encore pour une certaine autre substance dissoute, la chaleur de fusion ne pourrait que s'abaisser en conséquence, donc nous éloigner davantage du critère entropique.

Autrement dit, la *chaleur de fusion la plus petite est toujours la plus exacte, puisque la dépression thermique molaire limite est maximum, lorsque ne se forment pas de cristaux mixtes.*

Soluté. — Cependant, nous ne nous sommes pas bornée à l'emploi des seuls fluorures comme corps dissous.

Nous avons contrôlé dans beaucoup de cas les résultats qu'ils nous fournissaient par l'utilisation d'autres substances dissoutes.

Ainsi, pour le sulfate de sodium par exemple, les trois corps dissous successivement étudiés nous ont donné, à même molarité et compte tenu du nombre de particules étrangères au solvant :

a) la même dépression thermique limite pour le fluorure de sodium et le sulfate de césium ;

b) une dépression moindre pour NaCl.

Nous en avons conclu que le système Na_2SO_4 — NaCl donnait des cristaux mixtes, et donc pensé, que la chaleur de fusion de Na_2SO_4 devait être calculée d'après les valeurs obtenues avec le fluorure de sodium et confirmées avec le sulfate de césium.

CHAPITRE VI

Reproductibilité. — Nous mentionnerons, que pour certains sels nous avons eu des reproductibilités très bonnes. Ainsi, par exemple, le fluorure de sodium donne des courbes reproductibles, en général, au millimètre. Il en est de même pour les sulfates de sodium et de potassium, notamment, lorsque, bien entendu, n'interviennent pas de surfusions.

Avec d'autres sels, par contre, la reproductibilité n'est pas aussi satisfaisante, quelque précaution que l'on puisse prendre pour opérer dans des conditions de refroidissement et de réchauffement rigoureusement identiques.

Dans ce cas, et c'est celui des tungstates, particulièrement, et aussi

des chromates, nos résultats sont ceux de plusieurs séries de déterminations dont nous avons pris la valeur moyenne.

Surfusion. — Soulignons enfin, qu'il est des sels, dont il est extrêmement difficile, et même impossible, d'éliminer la surfusion d'une façon définitive.

On ne connaît pas d'ailleurs de moyen systématique d'une absolue efficacité, quand il s'agit d'empêcher ce phénomène de surfusion.

Chaque sel a, ici aussi, son comportement propre, résultant de son individualité.

Certains sels ne surfusionnent plus, à peu près à coup sûr :

— soit parce qu'une série de réchauffements et de refroidissements successifs les a « fatigués » ;

— soit parce qu'ils ont reçu un soluté.

D'autres, au contraire — et nous nous sommes trouvée la plupart du temps dans ce cas — se comportent d'une façon absolument opposée : surfusion absente au départ, mais apparaissant dès la deuxième ou troisième mesure, souvent beaucoup plus fréquente et accusée dans la solution que dans le solvant pur, d'un caractère plus ou moins constant et irréductible. On conçoit, dans ces conditions-là, combien il peut être difficile de faire des mesures. Avec les sels de lithium que nous avons essayé d'étudier, puisqu'ils s'inscrivaient normalement dans notre programme d'investigations, nous avons obtenu des surfusions absolument spectaculaires et répétées (Ceci, exception faite pour le sulfate de lithium, toutefois).

C'est ainsi que le molybdate de lithium, en particulier, nous a donné (et sans que nous puissions remédier à cela en quoi que ce soit) des surfusions de plus de 1 500 mm d'échelle galvanométrique, ce qui correspond à une cinquantaine de degrés approximativement.

Le tungstate de lithium a surfusionné aussi de façon très importante.

Nous n'avons pas eu ainsi la possibilité d'étudier ces deux sels, par notre méthode cryométrique, ce qui est regrettable.

On voit ici combien la surfusion est un phénomène qui se prête mal à tout examen systématique, puisque, d'autres sels de lithium (verres au lithium) sont réputés pour l'instabilité de leur état vitreux, et, puisque, le métaborate de lithium cristallisant bien, a permis à Zarzycki d'explorer les solutions dans ce sel.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE VII

Traduction graphique
des résultats expérimentaux obtenus.

Ces résultats expérimentaux nous ont permis de tracer, en fonction de m , les courbes d'abaissements molaires $\left(\frac{\Delta t}{m}\right)$, pour chaque sel étudié.

Ces courbes sont représentées par les figures 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11.

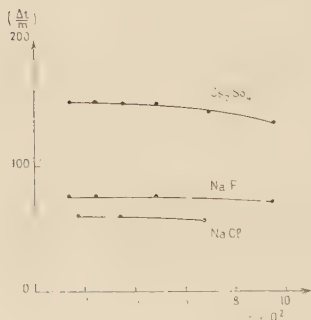


Fig. 5. — Cryométrie
dans le sulfate de sodium.

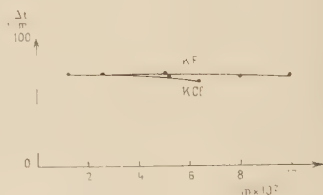


Fig. 6. — Cryométrie
dans le sulfate de potassium.

Comme nous pouvons le constater, *ces courbes* (à l'exception de AgCl et AgBr dans Ag_2SO_4) *sont toutes pratiquement des horizontales, dans la zone de molarité étudiée.*

Ainsi, dans cette zone de molarité expérimentale, et pour une molarité quelconque finie, la dépression thermique molaire se trouve être pratiquement égale à la dépression thermique molaire limite obtenue pour $m = 0$. Il s'ensuit comme déjà dit que l'extrapolation à la limite est très aisée.

Considérons par ailleurs l'une quelconque de ces courbes de Raoult. Représentons-la par l'horizontale ab (fig. 12). En réalité, nous le savons, la courbe théorique s'abaisse légèrement et devrait plus exactement être figurée par la courbe ac . Toutefois, dans le cas qui nous occupe, cela n'a pas d'importance pratique. En effet, si nous traçons avec Zarzycki (41) la courbe enveloppe d'erreurs de ces courbes, nous consta-

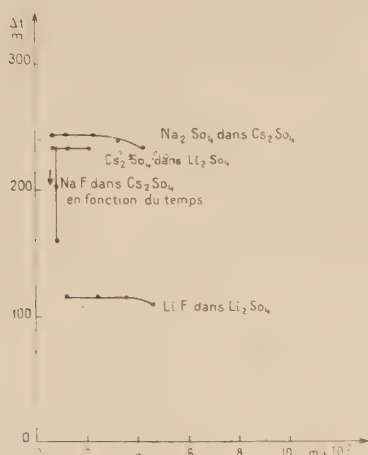


Fig. 7. — Cryométrie dans les sulfates de lithium et de césium.

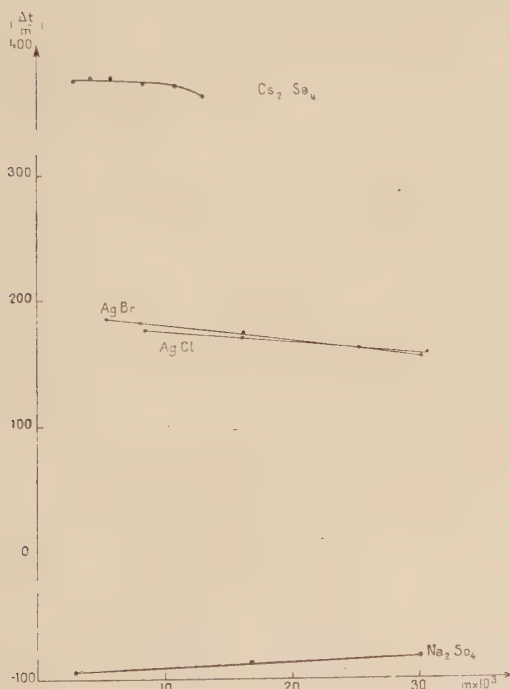


Fig. 8. — Cryométrie dans le sulfate d'argent.

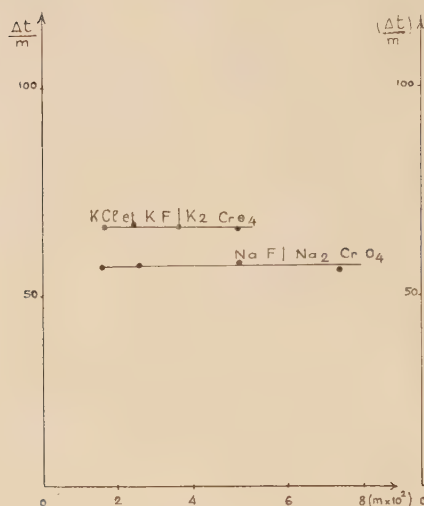


Fig. 9.
Cryométrie dans les chromates.

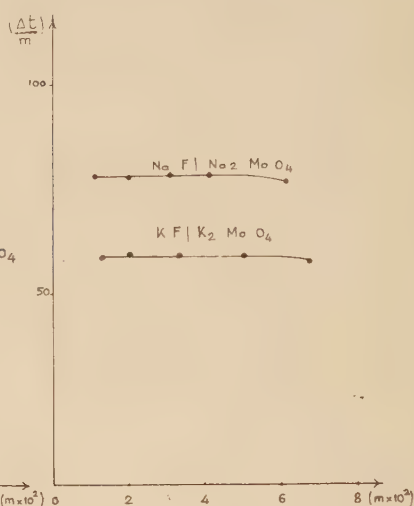


Fig. 10.
Cryométrie dans les molybdates.

tons aussitôt qu'elle englobe l'écart compris entre ab et ac , jusqu'à une certaine valeur z' de m . Il en résulte, évidemment, que l'horizontalité

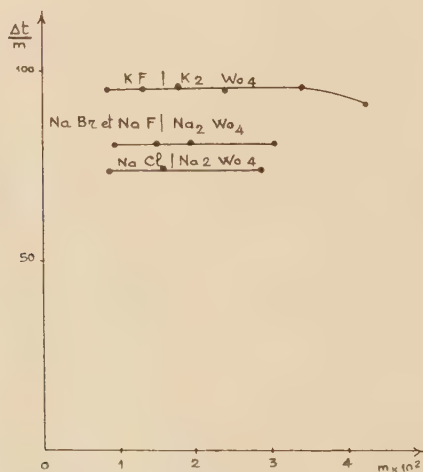


Fig. 11. — Cryométrie dans les tungstates.

n'a de sens que dans la zone molaire zz' , la valeur z' étant définie par une molarité telle que l'écart entre la courbe idéale et l'horizontale est plus petite que l'erreur expérimentale. La valeur z étant, elle, définie par le fait que l'erreur relative devient trop importante en deçà de cette valeur, au voisinage de la limite. Il demeure donc que la zone zz' , où l'horizontalité représente pratiquement l'idéalité, est la seule exploitable pour nous.

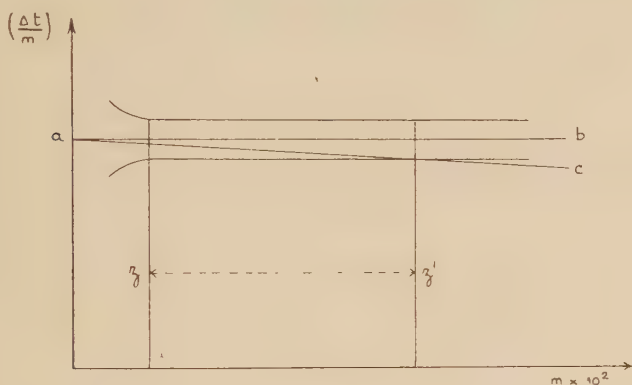


Fig. 12.

Connaissant ainsi la valeur maximum de $\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_{m=0}$ pour chacun des sels étudiés, nous en déduisons aisément sa constance cryométrique K :

$$K = \frac{\lim_{m \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta t}{m}\right)_{m=0}}{\nu}$$

ν , étant le nombre de particules étrangères au solvant, selon le théorème de Störtenbeker.

La constante cryométrique obtenue, il est facile de calculer la chaleur de fusion, d'après la formule de Van't Hoff déjà citée.

Les chaleurs de fusion auxquelles nous sommes de la sorte parvenue et leurs divers paramètres ont été groupés dans le tableau II, ci-après.

CHAPITRE VIII

Résultats généraux des chaleurs de fusion et de leurs divers paramètres.

TABLEAU II

Tableau général des données thermodynamiques de fusion.

Corps	T _f (°K)	L _f ⁽¹⁾	S _f	$v = \frac{1}{3} S_f$	Terme correctif = 3—v	Formes cristallines
Sulfates						
Li.	1 130	2 370	2,1	0,7	2,3	Monoclinique orthorhombique cubique
Na	1 156	5 020	4,3	1,4	1,6	Nombreuses
K.	1 341	8 320	6,2	2,1	0,9	Orthorhombique hexagonale
Cs.	1 277	9 580	7,5	2,5	0,5	Rhomboédrique hexagonale
Ag	932	2 850	3,05	1,0	2,0	Orthorhombique hexagonale
Chromates						
Na.	1 055	6 200	5,87	1,95	1,05	α en β à 673° C
K.	1 245	8 800	7,05	2,35	0,65	
Molybdates						
Na	959	4 600	4,8	1,6	1,4	4 modifications cristallines
K.	1 164	10 800	9,27	3,09	—0,09	
Tungstates						
Na	966	7 600	7,86	2,6	0,4	Polymorphe
K.	1 193	10 600	8,88	2,96	0,04	<i>Idem</i>

(¹) L_f est exprimé en calories/molécule.

CHAPITRE IX

Variation de ν en fonction de la nature du métal.

1° **Sulfates alcalins.** — Des chaleurs de fusion ont été données pour les sulfates de sodium, de potassium et de lithium.

Nous les avons citées, pour le sulfate de sodium, au début de cet exposé.

La chaleur de fusion molaire du sulfate de potassium, déterminée par C. Howard Shomate and B. F. Naylor (39) est de 8 760 calories à 1 342° K. Elle est donc en accord, aux erreurs d'expérience près, avec celle que nous avons obtenue (cf. tableau II) dont la valeur est, rappelons-le, de 8 320 calories à 1 341° K.

Par ailleurs, N. K. Woskresenkaya and E. I. Banashek (40) ont donné pour valeur de la chaleur de fusion du sulfate de lithium : 1 833 cal/mol à 1 133° K, valeur inférieure à celle que nous avons trouvée et qui est, comme nous l'avons déjà indiqué (tableau II), de 2 370 cal/mol à 1 130° K.

Il se dégage ainsi, de cet ensemble de données, et ceci, quel que soit le sel considéré, que nous sommes en présence d'un groupe d'électrolytes forts ne vérifiant pas le critère entropique, et nous pouvons d'ores et déjà remarquer (tableau III) que la valeur de ν est d'autant plus élevée que le rayon cationique est plus grand. C'est

TABLEAU III

Variation de ν en fonction du rayon cationique.

Sel	Rayon ionique Å	ν
Li ₂ SO ₄	0,78	0,7
Na ₂ SO ₄	0,98	1,4
Ag ₂ SO ₄	1,13	1,0
K ₂ SO ₄	1,33	2,1
Cs ₂ SO ₄	1,65	2,5

dire encore que le facteur correctif diminue en importance avec l'augmentation de ce rayon.

Nous voyons que si le critère n'est absolument pas vérifié par les premiers termes, il l'est presque par contre par le sulfate de césium.

Indépendamment de toute théorie que nous considérerons ultérieurement, nous pouvons noter là, un premier fait intéressant.

Notons incidemment que le sulfate d'argent donne une valeur de ν inférieure à celle que pourrait laisser présager le rayon cationique de Ag, mais, le caractère de la liaison de Ag_2SO_4 n'est pas purement ionique, Ag n'est pas un métal alcalin.

2° Chromates, molybdates, tungstates. — Nous rappelons, dans le tableau ci-après, les valeurs de ν obtenues pour chacun de ces sels.

TABLEAU IV

*Chromates, molybdates, tungstates :
variation de ν en fonction de la nature du cation.*

Anion	Valeur de ν	
	Na	K
Chromate.	1,95	2,35
Molybdate	1,6	3,09
Tungstate.	2,6	2,96

a) **Chromates.** — Nous voyons ici une augmentation de la valeur de ν , du sodium au potassium, *pouvant laisser présager avec vraisemblance, par extrapolation, une possible obéissance au critère pour le chromate de césium.* Nous n'avons pu étudier le chromate de lithium, le seul échantillon que nous possédions s'étant révélé thermiquement instable et donnant de toute façon des surfusions rendant toute investigation cryométrique impossible.

b) **Molybdates.** — La détermination des chaleurs de fusion des molybdates avait été effectuée par de précédents auteurs (32) par exploitation des diagrammes thermiques de O. Schmitz, Dumont et Albert Weeg (38).

Les résultats obtenus avaient été les suivants :

Substance	T_f ($^{\circ}\text{K}$)	L_f	$S_f = \frac{L_f}{T_f}$	$v = \frac{1}{3} S_f$
Li_2MoO_4	975	11 400	11,7	3,9
Na_2MoO_4	965	4 600	4,5	1,5
K_2MoO_4	1 211	11 500	9,6	3,2
Rb_2MoO_4	1 231	11 000	9	3
Cs_2MoO_4	1 209	13 200	10,8	3,6

La méthode utilisée cependant, où le corps en étude est dissous, ne pouvait fournir qu'un ordre de grandeur, aussi avons-nous jugé nécessaire de reconsidérer ces valeurs par une méthode plus précise, la cryométrie.

Le molybdate de lithium nous ayant donné systématiquement de très importantes surfusions (comme déjà signalé) rendant son étude impossible, du moins avec l'échantillon que nous possédions, nos résultats qui se rapportent aux sels de sodium et de potassium sont en accord avec ceux déjà obtenus par Mlle Jaeger (25).

Nous retrouvons en effet, comme cet auteur, cette remarquable « anomalie » du molybdate de sodium, révélant une faible valeur, tout à fait inattendue, de son entropie de fusion, tandis que le molybdate de potassium vérifie très bien le critère. Cette faible valeur n'a encore été, à l'heure actuelle, expliquée par aucune théorie valable.

Comme, cependant, seul le molybdate de sodium paraît posséder des formes allotropiques, il est peut être possible de penser à l'existence d'un rapport entre l'entropie de transformation et l'entropie de fusion, ces deux faits expérimentaux, distincts, apparemment. Ce n'est évidemment qu'une hypothèse.

Il y a là, néanmoins, un phénomène qui nous semble intéressant, peut-être même capital, et qui doit nous inciter à rechercher le mécanisme de la fusion, chez ces types de sels à anion complexe, et ceci, en fonction même du passé thermique du cristal.

c) Tungstates. — Nous voyons que le tungstate de potassium avec $v = 2,96$, vérifie pratiquement le critère.

Ici encore, on peut noter une augmentation de la valeur de v , de l'ion sodium ($v = 2,6$) à l'ion potassium, augmentation d'ailleurs assez faible. En ce qui concerne le tungstate de lithium nous ferons la même remarque que pour le molybdate de lithium.

CHAPITRE X

Coupure de l'anion complexe.

Son importance. — Les résultats inattendus obtenus (désobéissance au critère entropique) peuvent être expliqués, pour un sel alcalin (parfaitement ionisé *a priori*) et l'anion complexe n'étant pas coupé (ainsi que l'a montré la théorie de Mme Geneviève Darmois et Georges Petit (11)), par une variation des énergies des divers vibreurs lors du passage de la phase solide à la phase liquide.

Théorie de la coupure de l'anion complexe. — Rappelons que l'entropie de fusion, à la température de fusion, peut se traduire par la relation :

$$\frac{1}{3}S_f = \text{Log}(AB^\delta) + \nu.$$

Cela signifie que pour $AB^\delta = 1$ le critère est vérifié.

a) **Cas d'un anion complexe non clivé :** $\delta = 0$. — Lorsque l'anion complexe n'est pas coupé, δ , qui représente une dénaturation, par dissociation, du liquide théorique en liquide réel est égal à 0. En d'autres termes, il n'intervient pas, puisque les particules du liquide et celles de cristal sont identiques.

B^δ est de ce fait égal à 1.

Seul, intervient donc, A, qui est, rappelons-le, une fonction caractéristique des variations d'énergie du cristal vers le liquide, lors de la fusion, *ce liquide étant un liquide théorique, formé des mêmes particules que le cristal, et où, par conséquent, δ n'entre pas en jeu.*

Pour une obéissance au critère, on a ainsi :

$$A = 1.$$

Une non-obéissance au critère signifie donc :

$$A \neq 1$$

ce qui implique que les énergies de rotation, vibration, etc., sont alors différentes dans les deux phases.

b) **Cas d'un anion complexe clivé :** $\delta \neq 0$. — Nous avons alors deux inconnues. Le problème est alors indéterminé. Nous admettons ici que ce cas ne se rencontre pas :

- 1) B, qui n'est plus maintenant égal à 1 ;
- 2) A, comme précédemment, lorsque la valeur théorique du critère demeure non respectée.

Le problème sera donc indéterminé, sauf peut-être dans le cas, où, pour une faible coupure de l'anion, nous pourrions admettre que δ serait petit, et n'interviendrait de la sorte que très peu.

Détection de la coupure de l'anion complexe. — On peut supposer que celle-ci, pour le sel pur fondu, peut se révéler par la coupure de ce sel, lorsque ce dernier est, non plus fondu à l'état pur, mais dissous, dans un solvant, ne possédant avec lui, aucune particule commune, ne formant pas de composé défini, et ceci, dans un milieu fusible à une température égale ou supérieure à la température de fusion de la substance pure en étude. Car, comme G. Petit le pense, et *ceci en accord avec la valeur finie de la constante de Guldberg et Waage, il est sans doute possible de postuler qu'une particule donnée par une substance dissoute existe de la même façon, lorsque la substance est, non plus dissoute, mais fondue, à l'état pur, et particulièrement, lorsque sa température de fusion est égale ou inférieure à celle du milieu où elle est mise en solution.*

Résultats de la coupure. — Anion $(\text{SO}_4)^=$. — Dans le fluorure de sodium utilisé comme solvant et dont le point de fusion est de $1\,268^\circ\text{ K}$, l'anion $(\text{SO}_4)^=$ ne se coupe pas. On peut donc penser qu'il en est de même dans un sulfate fondu.

Ce résultat est d'ailleurs en accord avec l'acidité élevée de l'acide sulfurique.

Anion $(\text{CrO}_4)^=$. — Nous avons trouvé, pour l'anion chromique, une valeur limite voisine de 1,4, par étude cryométrique du chromate de potassium (P. F. $1\,245^\circ\text{ K}$) dans le fluorure de sodium.

Ainsi, le raisonnement précédent s'appliquant, cet anion serait faiblement clivé à l'état pur fondu.

Anions $(\text{MoO}_4)^=$ $(\text{WO}_4)^=$. — Mergault (29) dans la cryolithe (P. F. $1\,293^\circ\text{ K}$) et Harrison (23) dans le chlorure de sodium (P. F. $1\,073^\circ\text{ K}$) ont montré que l'anion tungstique était clivé, vraisemblablement selon l'équation :



Harrison a également trouvé qu'il en était de même pour l'anion molybdique.

Traduction de la variation de ν en fonction de l'anion. — Pour un anion donné nous avons vu les variations de ν en fonction de la nature du cation. Nous allons maintenant mettre en évidence dans le

tableau suivant (tableau V), les valeurs de ν en fonction de l'anion, pour un métal déterminé.

TABLEAU V

Variation de ν en fonction de l'anion.

Cation	Valeur de ν			
	$(\text{SO}_4) =$	$(\text{CrO}_4) =$	$(\text{MoO}_4) =$	$(\text{WO}_4) =$
Sodium	1,4	1,95	1,6	2,6
Potassium.	2,1	2,35	3,09	2,96

CHAPITRE XI

Traduction théorique des résultats obtenus.

Nous constatons que (molybdate de sodium excepté) la valeur de ν croît des sulfates aux tungstates (aux erreurs d'expérience près on pourra sans doute admettre l'égalité de ν , pour le molybdate et le tungstate de potassium).

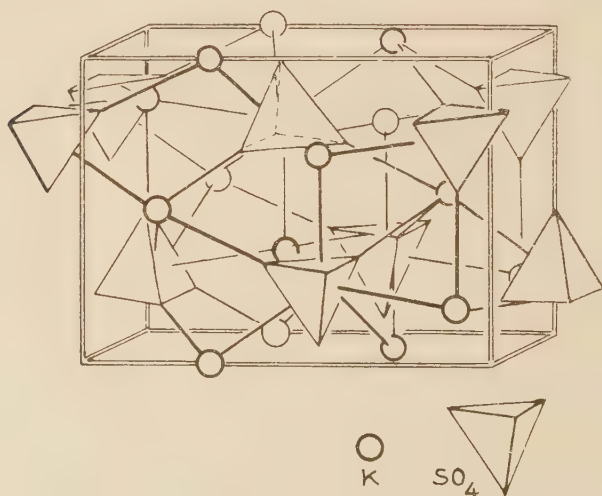


Fig. 13. — Structure du sulfate de potassium.

Nous avons vu d'autre part (tableau III) que la valeur de ν croît également du sulfate de lithium au sulfate de cæsium.

Si nous examinons la structure cristalline d'un sulfate alcalin, celui de potassium par exemple, nous constatons que sa maille élémentaire correspond à la représentation de la figure 13.

L'architecture cristalline de ce sel, de type général A_2BX_4 (comme tous les sels auxquels nous nous sommes intéressée dans cet exposé) est donc, non seulement déterminée par les dimensions du cation A (ici, le potassium) mais aussi encore par les groupements BX_4 où B représente l'atome métallique central (le soufre dans le cas présent).

Comme nous pouvons le voir, ces groupements BX_4 sont à disposition tétraédrique, d'arrangement très régulier. Cette structure se retrouve dans les perchlorates, permanganates, chromates, dont le numéro atomique des atomes centraux est voisin.

Lorsque, par suite de l'accroissement de la valeur de ce nombre atomique, nous passons aux molybdates, periodates, tungstates, la symétrie de ces groupements tétraédriques, BX_4 , est rompue, et les tétraèdres se trouvent déformés, aplatis.

Si nous admettons la non-coupure ou la faible coupure de l'anion complexe BX_4 , la désobéissance au critère peut s'expliquer, par un « empêchement » dans la libre vibration-libration des tétraèdres dans le cristal, et leur libération dans le liquide.

Cette variation des énergies cinétiques lors de la fusion irait en croissant du sulfate de cæsium au sulfate de lithium, car l'ion cæsium, plus volumineux, déterminerait par « écartement » des tétraèdres, une plus grande liberté de ceux-ci, d'où, la meilleure obéissance au critère obtenue.

Le critère donne donc une traduction énergétique de la libération des tétraèdres anioniques volumineux lors de la débâcle cristalline.

CONCLUSION

En résumé, nous pouvons donc dire que la valeur de ν s'approche d'autant plus de la valeur théorique que :

- a) le métal possède un plus grand diamètre.
- b) l'atome central de l'ion complexe possède, lui aussi, une plus grande masse atomique (exception faite, nous l'avons dit, pour le molybdate de sodium).

Nous signalerons par ailleurs (comme nous l'avons déjà fait à propos encore du molybdate de sodium) que la plupart des sels ayant fait l'objet de cette étude présentent, avant la fusion, une ou plusieurs formes allotropiques (tableau II). Transformations allotropiques d'une part, passage de la phase solide à la phase liquide, d'autre part, sont-ils deux phénomènes coopératifs, l'entropie de conversion n'étant en

somme qu'une entropie de « pré-fusion » ? et l'énergie de fusion ne représentant qu'un aspect de l'énergie globale, mise en jeu, pour la formation des « lacunes » de fusion ?

Comme nous pouvons le voir, bien des études sans doute restent encore à faire, pour parvenir à élucider le mécanisme complexe de la fusion. Cependant, la recherche systématique de données thermodynamiques, dont quelques-unes ont été déterminées par ce travail, leur confrontation avec les données de la cristallochimie, doivent permettre de serrer de plus en plus près l'ensemble du processus énergétique qui, par rupture de l'ordre du cristal au profit du désordre du liquide, aboutit à la fusion.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M^{me} M. BLANC. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 570.
- (2) G. BONFIGLIOLI, A. FERRO et G. MONTALENTI. — *Colloque sur les changements de phase*, Paris, 1952, Presses Universitaires, 348.
- (3) BORELIUS. — *Réf. (2)*, 344.
- (4) BORNEMANN et SCHREYER. — *Métallurgie*, 1909, **6**, 619.
- (5) BÜNTING. — *Bureau Standard J. Research*, 1933, **41**, 719.
- (6) CALCAGNI. — *Atti Acad. Lincei*, 1912, **21**, 483.
- (7) CALCAGNI et GRAHMANN. — *Z. anorg. Chem.*, 1913, **81**, 257.
- (8) J. P. COUGHLIN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 868-870.
- (9) M^{lle} A. CRÉMIEU. — *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1956.
- (10) M^{me} DARMOIS-SUTRA. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **233**, 1027; *J. Chim. phys.*, 1952, **49** C, 38; *Colloque d'électrolyse du C.N.R.S.*, 1952.
- (11) M^{me} G. DARMOIS et G. PETIT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1958, n° 92, 511-517.
- (12) T. B. DOUGLAS et J. L. DEVES WADE. — *Tech. ref. National Bureau of Standards*, 1953, **53**, 201.
- (13) FEDOTIEFF et ILJINSKY. — *Z. anorg. Chem.*, 1913, **80**, 113.
- (14) H. FLOOD, FORLAND et NESLAND. — *Tech. Univ. Norway, Trondheim, Acta Chem. Scand.*, 1951, **5**, 1193-1198.
- (15) H. FLOOD, FORLAND et LEIRNES. — Non publié.
- (16) A. FLOOD, O. FYKSE et S. URNES. — *Z. für Elektrochem.*, 1955, **59**.
- (17) FRENKEL. — *Kinetic theory of liquid*. Oxford Clarendon Press.
- (18) FURTH, ORSTEIN et MILATZ. — *Proc. Acad. Amsterdam*, 1939.
- (19) FURTH. — *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1941.
- (20) GOLDSCHMIDT. — *Strukturbericht*, 1926, 1913-1928; Akad. Verlagsgesell.
- (21) GRJOTHEIM. — Non publié.
- (22) Cité par *Handbook of Chemistry and Physics Chem.* Rubber Publishing Co.
- (23) HARRISON. — *Thèse Paris*, 1955.
- (24) JAEGER et GERNIS. — *Z. anorg. Chem.*, 1921, **119**, 145.
- (25) M^{lle} M. JAEGER. — *Diplôme études supérieures*, Paris, 1957.
- (26) KELLEY. — *Bur. of Mines*, 1936, 393.
- (27) V. S. LYASHENKO. — Cité par Kelley, *réf. (26)*.

- (28) MENGE. — *Z. anorg. Chem.*, 1911, **72**, 162.
 - (29) P. MERGAULT. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **237**, 485-487.
 - (30) NACKEN. — *Z. Mineral. ges.*, 1912, 530.
 - (31) G. PETIT et A. CRÉMIEU. — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **243**, 360.
 - (32) G. PETIT et M. JAEGER. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 1900.
 - (33) ROLIN. — *Thèse Paris*, 1951.
 - (34) ROLIN. — Communication au Congrès du Centenaire de l'Aluminium.
 - (35) ROBERTS et SMITH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 1061.
 - (36) ROTH et BERTRAM. — *Z. Elektrochem. und phys. Chem.*, 1929, **35**, 297.
 - (37) SANOVINI. — *Atti Acad. Lincei*, 1952, **21**, 11-634.
 - (38) O. SCHMITZ, DUMONT et A. WEEG. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1951, **265**, 139.
 - (39) C. H. SHOMATE and B. F. NAYLOR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 72-75.
 - (40) N. K. WOSKRESENKAYA and E. I. BANASHEK. — *Invest. Sektora Fiz Khim. Anal. Inst. Obshchet i Neorg Khim. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1954, **25**, 150-158.
 - (41) ZARZYCKI. — *Thèse Paris*, 1953.
 - (42) ZARZYCKI. — *Journ. de Phys. et le Radium*, 1957, **18**, 65 A.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Obtention du nickel par voie électrolytique
en milieu igné.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 13-juin 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN SARRAILH.

